



P.B.5818 - Patentaan 2  
2280 HV Rijswijk (ZH)  
☎ +31 70 340 2040  
TX 31651 epo nl  
FAX +31 70 340 3016

Europäisches  
Patentamt

Zweigstelle  
in Den Haag  
Recherchen-  
abteilung

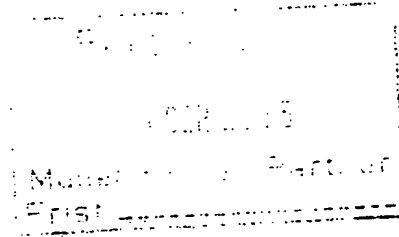
European  
Patent Office

Branch at  
The Hague  
Search  
division

Office européen  
d s brevets

Département a  
La Haye  
Division de la  
recherche

Müller-Boré & Partner  
Patentanwälte  
Grafinger Strasse 2  
81671 München  
ALLEMAGNE



Datum/Date

09.09.03

Zeichen/Ref./Réf.

A 4334EU - jh

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

03013462.1-2109-

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Propriétaire/Titulaire  
ASAHI GLASS COMPANY LTD.

## COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

The following specifications given by the applicant have been approved by the Search Division:

☒ abstract

☐ title

☐ The abstract was modified by the Search Division and the definitive text is attached to this communication.

The following figure will be published together with the abstract: NONE

## REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.





DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	FR 1 460 137 A (DU PONT DE NEMOURS) 17 October 1966 (1966-10-17) * page 2, column 1 - page 4, column 1 *	1,6-8,10	C08F214/00
Y	FR 1 401 599 A (DU PONT DE NEMOURS) 26 April 1965 (1965-04-26) * page 2, column 1 - page 2, column 2 *	1-11	
D,Y	US 3 445 434 A (DU PONT DE NEMOURS) 20 May 1969 (1969-05-20) whole document	1-11	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			C08F
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search		Date of completion of the search	Examiner
MUNICH		1 August 2003	Trauner, H-G
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 03 01 3462

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

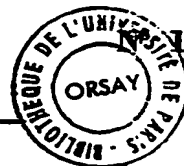
01-08-2003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1460137	A	17-06-1966	BE 671013 A	15-04-1966
			CH 456948 A	31-05-1968
			DE 1270210 B	12-06-1968
			DK 111910 B	21-10-1968
			GB 1072615 A	21-06-1967
			MY 10268 A	31-12-1968
			NL 6514073 A	02-05-1966
			SE 305042 B	14-10-1968
FR 1401599	A	04-06-1965	US 3318850 A	09-05-1967
			CH 447613 A	30-11-1967
			DE 1520614 A1	02-01-1970
			GB 1011577 A	01-12-1965
			NL 6406511 A	11-12-1964
US 3445434	A	20-05-1969	US 3380971 A	30-04-1968
			US 3380974 A	30-04-1968
			BE 671690 A	29-04-1966
			CH 482738 A	15-12-1969
			DE 1595166 A1	05-03-1970
			DE 1595167 A1	12-02-1970
			FR 1465493 A	13-01-1967
			GB 1087999 A	18-10-1967
			GB 1076488 A	19-07-1967
			NL 6514077 A	02-05-1966

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 36.726

Classification internationale



1.460.137

C 08 g

**Compositions organiques moulables, en particulier compositions de soudage ou de surfaçage.**

Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO. résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 29 octobre 1965, à 15<sup>h</sup> 22<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 17 octobre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 48 du 25 novembre 1966.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 30 octobre 1964, sous le n° 407.892, au nom de M. Walter Martin DUFFY.)

La présente invention est relative à une composition organique moulable et plus particulièrement, à une composition de moulage ou de surfaçage organique thermoplastique pouvant être poncée ou sablée, qui convient pour remplir des parties évidées et des dépressions dans des structures en métal, telles que les carrosseries d'automobiles.

Il est courant, lors de la fabrication et de la réparation des carrosseries de véhicules automobiles, de remplir les dépressions et parties évidées désagréables à la vue à l'aide de compositions de soudage ou de surfaçage au plomb. Ces parties se présentent, en particulier, lorsque des surfaces de tôle sont réunies par rivetage, soudage ou anallage. Dans ce cas, il est nécessaire, pour obtenir une surface lisse convenant pour être peinte, de remplir les imperfections, les creux et les crevasses à l'aide d'une composition qui adhère fortement au métal et peut ensuite être poncée, de manière à obtenir une surface lisse. Les compositions de soudage ou de surfaçage au plomb qui sont utilisées depuis de nombreuses années dans cette application sont déficientes à de nombreux égards. En plus des problèmes de toxicité que posent les compositions de soudage au plomb, il faut signaler qu'une habileté notable est nécessaire pour l'application de ces compositions, en sorte qu'on doit, pour pouvoir les utiliser, disposer d'un personnel entraîné. Il existe, dès lors, un besoin manifeste pour une composition de surfaçage qui ne présente pas la toxicité due aux composés de plomb et qui puisse être appliquée par une main d'œuvre relativement peu qualifiée tout en permettant l'obtention d'un produit lisse de haute qualité. Il va de soi qu'une composition qui répondrait à ces conditions et qui, en même temps, présenterait d'autres améliorations par rapport aux compositions à base de plomb, marquerait un progrès notable dans la technique.

La présente invention a pour objet une composi-

tion de soudage ou de surfaçage pouvant être poncée et convenant pour fermer des joints et remplir des dépressions et des évidements existant dans des articles solides. Cette composition est constituée essentiellement de :

1° 60-80 % en volume d'un polymère organique thermoplastique d'un mélange de monomères constitué essentiellement (a) de tétrafluoroéthylène et (b) d'un hydrocarbure monoéthyléniquement insaturé contenant moins de 9 atomes de carbone, ce polymère possédant les caractéristiques suivantes : vitesse d'écoulement inférieure à 100 à 295 °C, température de décomposition d'au moins environ 300 °C, température de transition de second ordre inférieure à environ 45 °C; et

2° 20-40 % en volume de particules solides ne réagissant pas avec ledit polymère dans les conditions d'utilisation de la composition.

La composition de soudage ou de surfaçage organique suivant la présente invention, ne présente pas les défauts principaux des compositions au plomb et ne pose pas davantage les problèmes principaux qui étaient liés aux matières organiques que l'on a proposé jusqu'ici d'utiliser à la place des compositions de surfaçage au plomb. Les compositions suivant la présente invention sont particulièrement intéressantes, par le fait qu'elles peuvent être appliquées en couches relativement épaisses, sans que la personne qui applique ces compositions doive être hautement qualifiée, comme cela est le cas lorsqu'on utilise des compositions de surfaçage au plomb. Ainsi, une seule ou deux applications sont nécessaires, lorsqu'il s'agit de remplir une cavité relativement profonde. La composition suivant l'invention permet d'obtenir des couches minces ou épaisses à volonté, en une seule passe (par exemple par pulvérisation à la flamme) et plusieurs passes sont habituellement inutiles. A l'inverse des compositions organiques connues utilisées pour marquer des im-

perfections qu'ils présentent des articles en métal, les compositions suivant la présente invention possèdent une adhérence à l'état humide exceptionnellement bonne vis-à-vis des métaux, en particulier vis-à-vis des supports ou substrats en fer ou en acier.

Les polymères organiques thermoplastiques utilisés dans le cadre de la présente invention sont des polymères d'un hydrocarbure fluoré monomère monoéthyléniquement insaturé ou d'un mélange de ces hydrocarbures et d'au moins un autre composé monoéthyléniquement insaturé. Un hydrocarbure fluoré monomère préféré est le tétrafluoréthylène (TFE) et ce monomère est, de préférence, utilisé comme seul hydrocarbure fluoré monomère dans les compositions suivant l'invention, bien qu'il puisse être utilisé sous forme d'un mélange avec d'autres hydrocarbures fluorés monomères monoéthyléniquement insaturés, à condition que le TFE soit présent à raison d'au moins 20 % en poids. Plus la teneur en TFE est élevée dans ces mélanges, plus la qualité de la composition de soudage est bonne. Comme exemples de ces hydrocarbures fluorés monomères, on peut citer le fluorure de vinylidène ( $\text{VF}_2$ ), l'hexafluoropropène (HFP), le chlorotrifluoréthylène (CTFE) et le dichlorodifluoréthylène, (DCDFE). Les composés préférés de ce groupe, à cause de la facilité avec laquelle ils peuvent se copolymériser, sont les perfluoro oléfines contenant 2 ou 3 atomes de carbone. Les mélanges préférés d'hydrocarbures fluorés sont les mélanges TFE/ $\text{VF}_2$ , TFE/CTFE/ $\text{VF}_2$ , TFE/HFP/ $\text{VF}_2$  contenant au moins 50 % de TFE en poids, étant donné, qu'après les compositions suivant la présente invention, contenant du TFE comme seul hydrocarbure fluoré, ces mélanges produisent les compositions de surfacage organiques dont la qualité est la plus élevée.

Le polymère organique thermoplastique utilisé dans le cadre de la présente invention est un copolymère d'au moins deux monomères, le premier étant un hydrocarbure fluoré monomère sus-décrit et un second monomère essentiel étant un hydrocarbure monoéthyléniquement insaturé copolymérisable avec l'hydrocarbure fluoré monomère par des techniques de polymérisation par addition classiques. Ainsi, le polymère thermoplastique suivant la présente invention est un polymère d'un mélange de monomères constitué essentiellement de tétrafluoréthylène et dudit hydrocarbure monomère et l'expression « constitué essentiellement de » a la signification qu'on lui attribue actuellement, c'est-à-dire qu'elle indique que les ingrédients cités doivent être présents, sans que des matières non citées doivent être exclues, à condition que ces matières n'affectent pas sensiblement les propriétés de la composition. Parmi les hydrocarbures de ce groupe qui sont particulièrement préférés, on peut citer l'éthylène (E), le propylène (Pr), le butylène (B), l'isobu-

tylène (IB) le pentène, l'hexène, le néohexène et leurs homologues. Les oléfines inférieures, c'est-à-dire contenant moins de 9 atomes de carbone, sont préférées.

Le polymère thermoplastique utilisé dans le cadre de la présente invention peut, le cas échéant, contenir d'autres motifs monomères en plus des deux motifs monomères essentiels décrits, plus haut, sans que ses propriétés soient altérées. Ainsi, le polymère peut être un tripolymère de l'hydrocarbure fluoré monomère, d'une oléfine et d'un « monomère acide » qui est, de préférence, un acide  $\alpha,\beta$ -insaturé ou un ester alkylique inférieur (contenant moins de 9 atomes de carbone) d'un tel acide. Plus particulièrement, ce monomère polymérisable est défini comme étant :

1° Un acide carboxylique aliphatique insaturé contenant au maximum 10 atomes de carbone dans lequel l'insaturation est monoéthylénique et qui peut contenir éventuellement un substituant choisi parmi le chlore, le brome ou le groupe carboxyle; par exemple un monomère polymérisable de formule  $\text{RCOOH}$  dans laquelle R est un radical alkényle pouvant contenir éventuellement un substituant choisi parmi le chlore, le brome ou le groupe carboxyle et qui contient au maximum 9 atomes de carbone. L'acide est, de préférence, non substitué.

2° Un acide carboxylique d'hydrocarbure alicyclique insaturé contenant au maximum 10 atomes de carbone dans lequel l'insaturation est monoéthylénique; par exemple un monomère polymérisable de formule  $\text{R'COOH}$  dans laquelle R' est alicyclique et est, de préférence, un radical alkenylcycloalkyle.

3° Les esters alkyliques inférieurs tertiaires des groupes 1 et 2 contenant au total au plus 10 atomes de carbone; par exemple, les monomères polymérisables répondant aux formules  $\text{RCOOR''}$  et  $\text{R'COOR''}$  où R'' est un radical alkyle inférieur tertiaire et le nombre total d'atomes de carbone du composé est de 10 au plus.

4° Un anhydride cyclique formé de deux groupes carboxyle d'un acide dicarboxylique d'un hydrocarbure contenant au maximum 10 atomes de carbone avec insaturation monoéthylénique; par exemple un composé polymérisable de formule  $\text{R'''}(\text{CO})_2\text{O}$  dans laquelle R''' est un groupe alkényle contenant au maximum 8 atomes de carbone.

Comme exemples de monomères acides polymérisables décrits plus haut, on peut citer l'acide acrylique (AA), l'acide méthacrylique (MAA), l'acide  $\alpha$ -chloroacrylique, l'acide  $\alpha$ -bromoacrylique, l'acide itaconique, l'acrylate de *t*-butyle et les acides 3-méthylène-cyclobutanecarboxyliques qui peuvent être préparés de la manière décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.914.541 du 24 novembre 1959. Etant donné qu'ils peuvent être copolymérisés par des procédés économiques, pour former

des polymères possédant des propriétés désirables, les acides alkeniques inférieurs et les acides 3-méthylènebutanecarboxyliques sont spécialement préférés. L'acide acrylique et l'acide méthacrylique sont les acides monomères préférés, parce que l'on peut se les procurer facilement, parce qu'ils se copolymérisent aisément et parce que les copolymères obtenus possèdent de bonnes propriétés.

Les copolymères suivant l'invention (ce terme se rapportant aux polymères préparés à partir d'au moins deux monomères) contenant moins de 7 % environ de monomère acide total (par rapport au poids de polymère total) possèdent habituellement des propriétés relativement supérieures, en particulier une bonne stabilité à l'état fondu, de sorte qu'ils forment une classe préférée. En général, les propriétés conférées aux copolymères par la présence du monomère acide combiné ne sont pas notablement améliorées lorsqu'on utilise plus de 4 % environ de monomère acide combiné; de sorte que les polymères qui contiennent jusqu'à environ 4 % de monomère acide combiné forment une classe particulièrement préférée de produits. Les meilleures propriétés des tripolymères suivant la présente invention sont obtenues avec des proportions relativement faibles de monomère acide combiné (par exemple des proportions d'environ 0,01 % seulement). La limite inférieure préférée est d'environ 0,1 %.

Les mélanges de deux ou plus de deux hydrocarbures fluorés monomères, de deux ou plus de deux oléfines et de deux ou plus de deux monomères acides peuvent être utilisés dans le procédé de copolymérisation et peuvent, de manière correspondante, être présents à l'état combiné dans les polymères mais les polymères suivant la présente invention préparés à partir de plus de trois monomères ne présentent habituellement pas d'avantages par rapport aux tripolymères. En général ces polymères contiennent 10 à 95 % en poids de motifs de monomère fluoré, le reste étant constitué par des motifs d'hydrocarbure monomère ou des motifs d'un mélange d'hydrocarbure et de monomère acide. Ces polymères contiennent, de préférence 30 à 60 % de monomère fluoré sur cette base. Cependant, les tripolymères décrits plus haut, qui contiennent un monomère acide, sont généralement plus intéressants que ceux dépourvus d'un tel monomère et ils peuvent être appliqués sur des substrats par des procédés d'application à l'état fondu, de même que par pulvérisation à la flamme, de manière à produire des surfaces lisses, qui présentent une excellente adhérence et peuvent être poncées.

Les compositions suivant l'invention qui contiennent des polymères à deux constituants, sont appliquées à l'aide des techniques de pulvérisation à la flamme.

Les polymères suivant l'invention sont obtenus par les procédés classiques bien connus des spécia-

listes. Dans un procédé commode, les monomères à polymériser et un initiateur sont chauffés, habituellement en présence d'un milieu liquide inerte, dans un récipient fermé, à des pressions modérément supérieures à la pression atmosphérique, par exemple à environ 20-170 atmosphères, la pression étant créée et maintenue par injection d'eau dans le système. Pour certains systèmes de monomères, en particulier ceux qui contiennent des monomères acides, il est avantageux d'utiliser des liquides exempts d'eau comme milieu de réaction, ainsi que comme agent de remise sous pression.

Des initiateurs à radicaux libres classiques, tels que les peroxydes, les azonitriles et les persulfates de métaux et d'ammonium, peuvent être utilisés comme initiateurs. Les initiateurs solubles dans les solvants organiques typiques sont préférés, en particulier les peroxydes organiques, tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyphosphate de tert-butyle et le peroxyde de tert-butyle. La température est déterminée en grande partie par l'initiateur particulier utilisé. De l'eau des alkanols inférieurs et des carboxamides inférieurs tels que le diméthylacétamide, ainsi que leurs mélanges, peuvent être utilisés comme initiateurs inertes. Les alkanols inférieurs, tels que l'éthanol, l'isopropanol et le tert-butanol, conviennent particulièrement, spécialement lorsqu'ils sont mélangés à de l'eau. Des milieux organiques inertes, bien que plus coûteux que l'eau, ont l'avantage de donner lieu à l'obtention de copolymères qui présentent une tendance moindre à apparaître sous forme de morceaux durs dans le mélange produit et sont, par conséquent, plus faciles à travailler. Lorsqu'on utilise un milieu liquide autre que de l'eau pure, sa composition changera évidemment au cours du procédé, à mesure qu'une quantité plus importante d'eau est injectée, pour créer et maintenir la pression désirée.

Les polymères thermoplastiques utilisables dans le cadre de l'invention ont une « vitesse d'écoulement » inférieure à environ 100 à 295 °C/2 160 g ce qui signifie que la vitesse d'écoulement est mesurée pour les besoins de la présente invention à 295 °C avec un poids de 2 160 grammes. Le procédé ASTM 1238-62T est utilisé. La vitesse d'écoulement peut être définie par le poids de polymère fondu en grammes qui passe à travers un orifice de section déterminée, en 10 minutes à une température donnée et sous un poids d'extrusion donné.

De manière similaire, des températures de ramollissement, c'est-à-dire des « températures de collage » (qui sont en liaison directe avec le poids moléculaire, tout au moins en partie) comprise entre 60 et 230 °C peuvent être utilisées. Pour les raisons exposées plus haut, une classe préférée de copolymères est celle des copolymères ayant des températures de collage comprises entre environ 90 °C et 180 °C. La « température de collage » peut

être définie comm étant la température la plus basse d'un bloc d laiton chauffé à laquell un polymère solide laisse une traînée fondue l rsqu'on la déplace au contact du bloc, transversalement à celui-ci. Une température de ramollissement inférieure de 100 °C à la température de décomposition du polymère est essentielle, lorsque la composition de surfacage organique doit être appliquée par pulvérisation à la flamme. Un point de ramollissement aussi bas n'est pas essentiel pour l'application à l'état fondu ou d'autres procédés mécaniques d'application mais il ajoute un facteur de sécurité sous forme d'une stabilité améliorée à l'état fondu.

Les polymères utilisés dans le cadre de la présente invention se caractérisent également par une température de décomposition supérieure à environ 300 °C. Ceci signifie qu'à 300 °C, les polymères subissent une perte de poids ne dépassant pas 5 % en l'espace de deux heures. Ces polymères ont également une température de transition de second ordre ( $t_g$ ) inférieure à 45 °C et, de préférence, inférieure à 10 °C. Des polymères ayant une température supérieure à cette valeur peuvent être utilisés si leur  $t_g$  effective est abaissée jusqu'à une valeur comprise dans cette gamme, par exemple par addition d'un plastifiant approprié, tel qu'un phtalate de dialkyle (par exemple, le phtalate de dioctyle, le phtalate de diméthyle, le phtalate de dibutyle, le phtalate de dicyclohexyle, le phtalate de diméthyl cellosolve, etc.) une silicone fluide ou du biphényle chloré, etc.

Il est essentiel que les compositions de soudage ou de surfacage organiques suivant l'invention contiennent 20 à 40 % en volume de particules solides qui ne réagissent pas avec le polymère organique de la composition dans les conditions d'utilisation de la composition. Ces particules solides peuvent être préparées à partir d'un métal ou d'un composé minéral inerte tel qu'un silicate (par exemple le silicate de magnésium) qui est stable à des températures élevées. Normalement, les compositions suivant la présente invention sont appliquées sur un substrat ou support sous forme d'une masse fondue ou partiellement fondue et il importe que la composition chimique reste sensiblement la même dans les conditions d'application, de même qu'au cours de la cuisson ou du chauffage éventuel subséquent.

Lorsque la composition suivant la présente invention doit être appliquée sur un substrat par des techniques de pulvérisation à la flamme, cette composition doit se présenter sous forme de particules solides ayant un calibre compris entre 0,297 mm et 0,074 mm, c'est-à-dire sous forme de particules passant à travers un tamis à mailles de 0,297 mm et retenues par un tamis à mailles de 0,074 mm. Bien qu'une petite proportion de particules d'un calibre supérieur à 0,297 mm et d'un calibre infé-

rieur à 0,074 mm puisse être présente, on préfère que toutes les particules aient un calibre compris entre les limites indiquées, même lorsque la composition doit être appliquée par des techniques d'application à l'état fondu et à chaud, bien que cette condition ne soit pas réellement nécessaire dans ce dernier cas.

On peut utiliser n'importe lequel des pigments minéraux qui sont communément employés dans les peintures et dans les matières plastiques, comme matières solides sous forme de particules, dans la composition suivant l'invention, à condition que ces pigments possèdent les caractéristiques indiquées plus haut en ce qui concerne le calibre des particules et leur stabilité. Les particules solides peuvent être constituées par des poudres de métaux, telles que des poudres d'aluminium, de cuivre, de fer, d'acier de bronze etc. On préfère qu'au moins 50 % des particules solides utilisées dans le cadre de la présente invention soient métalliques, étant donné qu'avec une telle composition les compositions organiques suivant l'invention peuvent non seulement être aisément poncées, de manière à fournir des produits à surface lisse, mais présentent aussi un aspect métallique, qui améliore sensiblement l'apparence de la zone surfacée ou soudée. La poudre d'aluminium est particulièrement préférée, en mélange avec une quantité égale en volume de silicate de magnésium. Une économie maximale est obtenue par l'emploi de poudres métalliques peu coûteuses, telles que des poudres de silicate de magnésium, d silicate d'aluminium, de sulfate de calcium hydraté, de sulfate de baryum, de silice, de silicate de potassium, et aluminium, de carbonate de calcium de silicate de calcium, de bioxyde de titane, d'oxyde de zinc, le sulfure de zinc/sulfate de zinc, l'oxyde d'antimoine, le pyrophosphate de fer, le carbone, l'oxyde de fer, l'oxyde cuivreux, le sulfo silicat d'alumine et de soude et le ferrocyanure ferrique.

Les compositions suivant la présente invention peuvent être avantageusement préparées en dissolvant d'abord le polymère avantageusement préparées en dissolvant d'abord le polymère thermoplastique dans un solvant approprié tel que le xylène, qui est inerte en ce qui concerne les composés de la composition suivant l'invention. Un chauffage et une agitation sont habituellement utilisés pour rendre la dissolution plus rapide. Les particules solides sont alors ajoutées à la solution, tout en agitant, afin d'obtenir une bonne dispersion. La quantité de solvant doit être choisie de façon qu'un simple refroidissement du mélange obtenu permette d'obtenir un précipité finement divisé qui, lorsqu'il est séparé du liquide en présence et est séché, forme des particules d'un calibre convenant pour être appliquées par pulvérisation à la flamme ou au moyen d'un couteau, comme une soudure. Le mélange de particules solides peut également être récupéré par des tech-

niques de séchage par pulvérisation.

Lorsque le mélange de particules solides obtenu par ce procédé contient une forte proportion de particules trop grosses, le mélange peut être tamisé sur un tamis à mailles de 0,297 mm; ou bien les grosses particules peuvent être réduites par un procédé convenable. Dans tous les cas, le mélange final doit être aussi uniforme et aussi homogène que possible, pour permettre une manipulation aisée et aussi l'obtention des meilleurs résultats.

L'invention est illustrée davantage par les exemples particuliers suivants.

*Exemple 1.* — 700 grammes de xylène ont été chauffés à 125 °C, dans un récipient en résine équipé d'un agitateur et d'un condensateur à reflux. 50 grammes de tripolymère tétrafluoréthylène/isobutylène/acide acrylique (67/33/0,04, vitesse d'écoulement : 0,75 à 230 °C/3 800 g, décomposition inférieure à 5 % à 300 °C pendant 2 heures;  $t_g = 10$  °C) ont été ajoutés au xylène chaud. Ce mélange a été agité jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. 28 grammes de silicate de magnésium et 28 grammes d'aluminium atomisés ont été ajoutés et l'agitation s'est poursuivie pendant 15 minutes supplémentaires. La source de chaleur a été retirée et la dispersion a été admise à se refroidir, tout en étant agitée, jusqu'à formation d'un précipité (à environ 75 °C). Le mélange refroidi a été versé dans un excès d'acétone et un précipité finement divisé a été filtré sur du feutre et séché à l'air. La poudre obtenue a été tamisée sur un tamis à mailles de 0,297 mm. Des pellicules libres obtenues à partir de cette poudre à 260 °C et sous 350 kg/cm<sup>2</sup> avaient une résistance à la traction de 117 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 3,5 % à la rupture.

La matière en poudre décrite plus haut a été pulvérisée à la flamme sur un panneau présentant un joint à recouvrement, en utilisant un mélange d'acétylène et d'air dans un pistolet procédé Schori modèle P. L'excès de composition polymère a été enlevé de la surface par ponçage et on a obtenu un panneau à surface lisse dont le joint soudé était parfaitement invisible en dessous de la soudure. Des sections découpées dans le joint rempli présentaient des résistances à la traction de 102 kg/cm<sup>2</sup> et des allongements de 1 %.

*Exemple 2.* — La matière en poudre décrite dans l'exemple 1 a été pulvérisée à la flamme comme dans l'exemple 1, si ce n'est que lorsque le joint a été rempli, l'alimentation en poudre du pistolet a été arrêtée et un courant d'air froid a été dirigé sur la surface du polymère pour la durcir. La masse du polymère a été ensuite rendue compacte à l'aide d'un marteau « Bantun Bully Air Hammer » jusqu'à ce que la surface présente un brillant lisse et non poreux. Des sections découpées dans le joint rempli présentaient des résistances à la traction de 336 kg/cm<sup>2</sup> et des allongements de 3,4 %.

*Exemple 3.* — 500 grammes d'un polymère de TFE/IB (rapport molaire 1 : 1, vitesse d'écoulement = 8,3 à 295 °C/2 160 g,  $t_g = 41$  °C point de ramollissement = 190 °C, décomposition à 300 °C inférieure à 5 % en 2 heures) ont été tamisés sur un tamis à mailles de 0,297 mm et placés dans un récipient en verre d'une capacité de 3,78 litres. 410 grammes de carbonate de calcium ont été ajoutés dans le récipient. Les deux poudres ont été mélangées intimement, en agitant le récipient pendant 15 minutes.

Une partie du mélange en poudre obtenu a été pulvérisée à la flamme en utilisant un pistolet procédé Schori modèle P avec un mélange d'acétylène et d'air à 220-260 °C. Il s'est produit une pulvérisation excessive de poudre fine au cours de cette opération. Cette poudre fine contenait une forte proportion de charge. Une autre fraction du mélange a été pressée pour former une pellicule à 260 °C pendant 30 secondes à 700 kg/cm<sup>2</sup>. La pellicule avait une résistance à la traction de 371 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 1 % à la rupture.

*Exemple 4.* — Des échantillons du mélange en poudre décrit dans l'exemple 3 ont été amenés à passer successivement dans un moulin à broches d'impact, pour broyer le polymère et disperser la charge de carbonate de calcium. La poudre obtenue était plus fluide et 100 % de la matière obtenue passait à travers un tamis à mailles de 0,149 mm.

Une fraction de cette poudre tamisée a été pulvérisée à la flamme en utilisant un pistolet procédé Schori modèle P avec une flamme d'acétylène et d'air à 240-260 °C. Une seconde fraction de la poudre tamisée a été pressée à partir d'un mélange à 260 °C pendant 30 secondes à 700 kg/cm<sup>2</sup>. La pellicule obtenue avait une résistance à la traction de 238 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 3,0 % à la rupture.

*Exemple 5.* — 2 500 ml de xylène ont été chauffés dans un bœcher en acier inoxydable de 7 litres à 125 °C équipé d'un agitateur à hélice de 7,5 cm plongé dans le liquide. 500 grammes du polymère TFE/IB décrit dans l'exemple 3 ont été ajoutés au xylène chaud. Le mélange a été agité à 125 °C jusqu'à obtention d'une solution visqueuse limpide. 400 grammes de carbonate de calcium ont été ajoutés à la solution chaude et l'agitation s'est poursuivie pendant 5 minutes à 125 °C, avant que la source de chaleur soit enlevée. La dispersion a été ensuite admise à se refroidir lentement, tout en agitant, jusqu'à ce que la température atteigne 75 °C. L'agitation a été arrêtée et la dispersion refroidie jusqu'à la température ambiante. Après dilution de la dispersion avec de l'acétone (5 000 ml) et agitation pour briser les particules, les matières solides ont été filtrées sur un tampon de filtration en feutre et lavées avec de l'acétone fraîche, pour être ensuite séchées à l'air. Le précipité séché a été ta-



misé sur un tamis à mailles de 0,297 mm, de manière à obtenir des particules de calibre uniforme.

Une fraction de la poudre séchée décrite ci-dessus a été pulvérisée à la flamme en utilisant un pistolet pr cédé Sch ri modèle P avec une flamme d'acétylène et d'air à 240-260 °C. Une autre fraction de la poudre a été pressée pour former un film dans une presse de Carver à 260 °C et 700 kg/cm<sup>2</sup> pendant 30 secondes. Les films avaient une résistance à la traction de 217 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 3,6 %.

Des échantillons de la poudre décrite ci-dessus ont été appliqués sur un panneau en acier de carrosserie automobile présentant une dépression d'un diamètre de 5 cm et de 3,1 mm de profondeur. Le panneau a été d'abord essuyé à l'aide de chloroforme, pour enlever l'huile, après quoi il a été préchauffé à la flamme à une température de 260 °C. Le polymère a ensuite été pulvérisé à la flamme dans la dépression, en utilisant un excès suffisant pour que cette dépression soit complètement remplie après avoir soumis le panneau à une pression de 1,05 kg/cm<sup>2</sup> dans une presse de Carver à 260 °C pour rendre la matière compacte. Le panneau surfacé a été admis à se refroidir jusqu'à la température ambiante, après quoi il a été poncé, en utilisant une courroie garnie d'un papier émeri à grains d'oxyde d'aluminium n° 60. La surface a été achevée par ponçage avec un papier émeri ou papier de sable « Adolox » N° 100, ce qui a permis d'obtenir une surface parfaitement lisse. Les panneaux ont été ensuite peints par pulvérisation à l'aide d'une laque pigmentée du commerce, ce qui a permis d'obtenir un panneau peint dans lequel la dépression initiale n'était plus visible.

*Exemple 6.* — Une fraction de la dispersion chaude (125 °C) décrite dans l'exemple 5 a été amenée à passer dans un broyeur à sable pourvue d'une chemise à circulation de vapeur d'eau, pour assurer une dispersion plus uniforme du carbonate de calcium dans la solution de polymère. Après avoir refroidi le produit sortant du broyeur jusqu'à la température ambiante, le mélange obtenu a été dilué à l'aide de 5 000 ml d'acétone et agité jusqu'à ce que les particules soient brisées. Le précipité a été filtré sur un filtre de feutre et lavé avec de l'acétone pour éliminer le xylène résiduel. La poudre a été séchée à l'air et tamisée sur un tamis à mailles de 0,297 mm.

Une fraction de la poudre ainsi préparée a été pulvérisée à la flamme en utilisant un pistolet procédé Schori modèle P avec une flamme d'acétylène et d'air à 240-260 °C. Une autre fraction a été transformée en un film à 260 °C et 700 kg/cm<sup>2</sup> pendant 30 secondes. Le film avait une résistance à la traction de 228 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 7,0 %. Cette matière convenait exceptionnellement

bien pour être pulvérisée à la flamme, étant donné que le produit pulvérisé ne présentait pas une dispersion excessive et possédait de bonnes propriétés d'agglomération ou de coalescence.

Un panneau en acier de carrosserie d'automobile présentant une dépression de 0,318 cm de profondeur et de 5 cm de diamètre a été d'abord essuyé avec du chloroforme, pour éliminer l'huile éventuellement présente à la surface du panneau. Une fraction de la poudre décrite plus haut a été ensuite placée dans la dépression et tout le panneau a été ensuite placé dans une presse de Carver. Lorsque le panneau avait atteint une température de 260 °C, la poudre a été comprimée dans la dépression, en appliquant une pression de 1,05 kg/cm<sup>2</sup> à l'aide de la presse, après quoi le panneau traité a été admis à se refroidir jusqu'à la température ambiante. L'excès de composition de surfacage a été enlevé en utilisant une ponceuse mécanique avec du papier émeri ou du papier de sable n° 60, la surface étant soumise à un traitement de finissage à l'aide de papier émeri n° 100. La dépression n'était plus visible, après application sur le panneau lisse d'une couche de laque pigmentée du commerce, par pulvérisation.

*Exemple 7.* — 205 grammes du polymère TFE/IB décrit dans l'exemple 3 ont été introduits dans un broyeur à deux rouleaux à 104 °C avec un intervalle de 0,625 mm entre rouleaux. Le polymère a été laminé jusqu'à obtention d'un produit limpide. 168 grammes de carbonate de calcium ont été ajoutés lentement au produit broyé et le mélange obtenu a été broyé pendant 10 minutes supplémentaires. On a ainsi obtenu un mélange présentant un aspect uniforme qui est devenu dur et cassant par refroidissement.

Des pellicules obtenues à partir de ce produit à 260 °C à 700 kg/cm<sup>2</sup> pendant 30 secondes avaient une résistance à la traction de 168 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 3,0 %.

Un panneau en acier de carrosserie d'automobile présentant une dépression de 3,18 mm de profondeur et de 5 cm de diamètre a été traité à l'aide de chloroforme pour éliminer l'huile éventuellement présente à la surface du panneau. Plusieurs couches d'une pellicule de 0,63 mm du produit broyé précité ont été appliquées sur la surface de la dépression. Le polymère et le panneau ont été ensuite chauffés à 260 °C dans un four et soumis à une pression de 1,05 kg/cm<sup>2</sup> dans une presse de Carver, de façon à provoquer l'écoulement de la composition de surfacage dans la dépression. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'excès de composition de surfacage a été enlevé par ponçage à l'aide d'une ponceuse mécanique avec du papier émeri n° 60, ce traitement étant suivi d'un traitement final de ponçage avec du papier émeri n° 100. La peinture ultérieure du panneau à l'aide d'une laque

pigmentée du commerce a rendu la dépression invisible; le panneau a évidemment été d'abord recouvert de mastic et d'une couche de fond.

**Exemple 8.** — On a placé 100 grammes d'un polymère TFE/IB/E/AA (50/35/10/0,8, vitesse d'écoulement = 65 à 190 °C/2 160 g,  $t_p = 10$ , décomposition à 300 °C pendant 2 heures inférieure à 5 %) dans un broyeur à deux rouleaux à 81 °C et un intervalle de 0,625 mm. Après obtention d'un produit limpide, on a ajouté 82 grammes de carbonate de calcium. Le produit broyé a été encore broyé pendant 10 minutes, de manière à obtenir un produit d'aspect homogène. Par refroidissement du produit broyé jusqu'à la température ambiante, on a obtenu une matière quelque peu élastique.

Des pellicules ont été pressées à l'aide de la matière broyée à 204 °C et 350 kg/cm<sup>2</sup> pendant 30 secondes. Les pellicules avaient une résistance à la traction de 77 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement à la rupture de 80 %.

Plusieurs couches de pellicules ont été placées dans une dépression de 3,18 mm de profondeur et de 5 cm de diamètre d'un panneau en acier de carrosserie d'automobile ayant subi, au préalable, un traitement à l'aide d'un solvant. Le panneau et la composition de surfacage ont été chauffés à 240 °C et placés dans une presse de Carver, sous une pression nominale, pour rendre la composition de surfacage compacte dans la dépression. L'excès de composition de surfacage a été enlevé et le panneau a été finalement poncé à l'aide de papier Adolox n° 100. Le panneau a été ensuite peint à l'aide d'une laque pigmentée du commerce. Le panneau peint ne présentait plus de dépression visible.

**Exemple 9.** — On a placé 100 grammes d'un polymère TFE/E/Pr (77/20, 5/2,5, vitesse d'écoulement = 16 à 190 °C/2 160 g,  $t_p = 10$  °C, décomposition à 300 °C inférieure à 5 % après 2 heures) dans un broyeur à deux rouleaux à 104 °C avec un intervalle de 0,625 mm entre rouleaux et broyés jusqu'à obtention d'un produit clair. On a ensuite ajouté lentement 82 grammes de carbonate de calcium au produit broyé et on a continué à broyer jusqu'à obtention d'une matière ayant un aspect homogène. Le produit a été ensuite retiré du broyeur et refroidi jusqu'à la température ambiante.

Ce produit a été utilisé pour remplir les dépressions existant dans des panneaux en acier de carrosserie d'automobile, de la manière décrite dans l'exemple 8. Les pellicules pressées à l'aide du produit broyé présentaient une résistance à la traction de 105 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 35 % à la rupture.

**Exemple 10.** — On a placé 200 grammes d'un copolymère VF<sub>2</sub>/TFE/CTFE (80/15/5, vitesse d'écoulement = 15,0 à 190 °C/2 160 g,  $t_p = 25$  °C, décomposition à 300 °C pendant 2 heures inférieure à 5 %) dans un broyeur à deux rouleaux à 104 °C

avec un intervalle de 0,625 mm entre rouleaux. 161 grammes de carbonate de calcium ont été ajoutés lentement au produit broyé et on a continué à broyer pendant 10 minutes, jusqu'à obtention d'un produit homogène.

Des pellicules obtenues à partir de ce produit à 260 °C pendant 30 secondes à 350 kg/cm<sup>2</sup> avaient une résistance à la traction de 147 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement à la rupture de 125 %.

Ce produit a été utilisé pour remplir des dépressions ou des creux existant dans un panneau en acier de carrosserie automobile, de la manière décrite dans l'exemple 8.

**Exemple 11.** — On a placé 200 grammes de polymère VF<sub>2</sub>/TFE/HFP (75/22, 5/2,5, vitesse d'écoulement = 5,7 à 190 °C/2 160 g,  $t_p = -20$  °C, décomposition à 300 °C pendant 2 heures inférieure à 5 %) dans un broyeur à deux rouleaux à 104 °C avec intervalle de 0,625 mm entre rouleaux. 162 grammes de carbonate de calcium ont été ajoutés lentement au produit broyé, après quoi on a continué à broyer pendant 10 minutes, pour obtenir une bonne dispersion.

Des pellicules pressées à l'aide du produit broyé à 260 °C pendant 30 secondes à 350 kg/cm<sup>2</sup> avaient une résistance à la traction de 126 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 110 % à la rupture.

Ce produit broyé a été utilisé pour remplir des creux se présentant dans un panneau en acier de carrosserie d'automobile, de la manière décrite dans l'exemple 8.

**Exemple 12.** — De minces pellicules de TFE/IB, TFE/IBAA, TFE/IB/Pr, TFE/IB/Pr/AA, TFE/E/Pr, TFE/IB/E, TFE/IB/E/AA, TFE/IB/VF<sub>2</sub>/AA et VF<sub>2</sub>/TFE/HFP, obtenues de la manière décrite dans les exemples précédents, ont été appliquées sur des panneaux en acier de carrosserie automobile ayant été au préalable essuyés à l'aide d'un solvant, soit par pulvérisation à la flamme, soit par application à l'état fondu dans la presse de Carver, soit encore par les deux techniques, comme indiqué dans le tableau I donné plus loin.

A titre de témoins, de minces pellicules similaires constituées de diverses résines commerciales communément utilisées pour enduire des supports en acier et présentant notamment une adhérence acceptable, ont été comparées aux produits précités, en ce qui concerne leur adhérence à l'état humide. Parmi ces résines se trouvaient une résine de polyamide, une résine de polyester, un copolymère d'éthylène glycol d'acide téréphtalique et d'acide isophtalique, une résine de polycarbonate de bisphénol A et de phosgène, et une résine d'ester diglycidique de bisphénol A/éthylène diamine/acide gras dicarboxylique.

Tous les panneaux ont été griffés de manière à présenter des griffes entrecroisées pour déterminer leur résistance initiale à la séparation de couches.

Des essais ont été effectués, en utilisant un couteau effilé, pour arracher les couches des panneaux

Adhérence	Longueur de la couche démesurée
Excellente.....	Néant
Bonne.....	< 1,59 mm
Assez bonne.....	1,59 mm — 3,18 mm
Médiocre.....	> 3,18 mm

en acier, en partant d'un coin au centre de la région griffée. Les résultats d cet essai de déstratification ou séparation des couches (adhérence du revêtement) sont donnés ci-contre :

Tous les panneaux ont eu un comportement initial excellent mais on les a ensuite trempés dans de l'eau bouillante à reflux pendant 300 heures, après quoi on les a retirés de l'eau, pour les sécher et les laisser revenir à la température ambiante. L'adhérence a été à nouveau testée par l'essai d'arrachement au couteau et les résultats suivants ont été obtenus.

TABLEAU I

Polymère	Adhérence lors de l'application par pulvérisation à la flamme	Adhérence lors de l'application à l'état fondu à chaud
TFE/IB (64/36).....	bonne	bonne
TFE/IB/AA (63/35/2).....	excellente	bonne
TFE/IB/Pr (64/30/6).....	bonne	assez bonne
TFE/IB/Pr/AA (63/18/14/5).....	excellente	bonne
TFE/E/Pr (77/21/2).....	—	assez bonne
TEF/IB/E (73/18/9).....	bonne	assez bonne
TFE/IB/E/AA (52/37/11/0,8).....	—	excellente
TFE/IB/VF <sub>2</sub> /AA (52/32/16/0,8).....	bonne	assez bonne
VF <sub>2</sub> /TFE/HFP (75/23/2).....	bonne	bonne
Résine de polyamide.....	médiocre	médiocre
Résine de polyester.....	assez bonne	assez bonne
Résine de polycarbonate.....	médiocre	assez bonne
Résine d'ester diglycidique.....	médiocre	médiocre

## RÉSUMÉ

I. Composition de soudage ou de surfacage pouvant être poncée et convenant pour remplir des dépressions ou des cavités se présentant dans des articles solides, compositions caractérisées par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Elle est constituée essentiellement d'un mélange intime de :

(1) 60-80 % en volume d'un polymère organique thermoplastique d'un mélange de monomère constitué essentiellement (a) de 10-95 % en poids d'un hydrocarbure fluoré monomère constitué d'au moins 20 % de tétrafluoréthylène (b) de 90-5 % en poids d'un monomère éthyléniquement insaturé constitué d'au moins 83 % d'un hydrocarbure monomère possédant moins de 9 atomes de carbone, ce polymère possédant les caractéristiques suivantes : vitesse d'écoulement inférieure à 100 à 295 °C/2 160 g, température de décomposition d'au moins environ 300 °C, température de transition de second ordre

inférieure à environ 45 °C; et

(2) 20-40 % en volume de particules ne réagissant pas avec ledit polymère dans les conditions d'utilisation de la composition.

2° La composition se présente sous forme d'un mélange de particules solides d'un calibre de 0,297 mm à 0,074 mm, ledit polymère ayant un point de ramollissement inférieur de plus de 100 °C à la température de décomposition du polymère.

3° Les particules solides sont des particules métalliques et des particules minérales non métalliques.

4° Les particules solides sont des particules minérales non métalliques.

5° L'hydrocarbure fluoré monomère est constitué par du tétrafluoréthylène.

6° L'hydrocarbure monomère est un hydrocarbure en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

7° L'hydrocarbure monomère est l'isobutylène.

8° Le polymère organique thermoplastique contient comme motifs monomères 30-60 % en poids de tétrafluoréthylène et 70-40 % en poids d'hydro-

carbure éthyléniquement insaturé.

9° Le polymère contient également, en une quantité pouvant aller jusqu'à environ 7 % par rapport au poids du polymère, des motifs polymérisés d'un composé mono-éthyléniquement insaturé appartenant à la classe comprenant :

(1) Les acides carboxyliques aliphatiques contenant moins de 10 atomes de carbone, dans lesquels les éventuels substituants sont constitués par du chlore du brome ou un groupe carboxy;

(2) Les acides carboxyliques alicycliques contenant moins de 10 atomes de carbone, dans lesquels les éventuels substituants sont constitués par du chlore, du brome, ou un groupe carboxy et,

(3) Les esters alkyliques inférieurs tertiaires

des acides des classes (1) et (2).

10° Le polymère contient des motifs polymérisés d'un acide acrylique en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

11° Les particules solides sont des particules minérales non métalliques.

II. Support en métal présentant une dépression remplie d'une composition suivant le paragraphe I.

III. Article suivant le paragraphe II peint à l'aide d'une composition de revêtement polymère synthétique.

Société dite :

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.

Par procuration :

SIMONNOT & RINDY